

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-021956
(43)Date of publication of application : 19.02.1979

(51)Int.Cl.

B01D 53/34
B01J 23/10
B01J 23/22
B01J 23/24
B01J 23/70

(21)Application number : 52-086049

(71)Applicant : HITACHI LTD
BABCOCK HITACHI KK
(72)Inventor : MATSUDA SHINPEI
KATO AKIRA
UNO SHIGEO
SAKUTA YOICHI
NAKAJIMA FUMITO

(22)Date of filing : 20.07.1977

(54) METHOD OF REMOVING NITROGEN OXIDES CONTAINED IN EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method capable of efficiently removing NO_x contained in exhaust gas, by making concentration of NO and that of NO₂ in the exhaust gas substantially equal with oxidation of NO, then adding a predetermined amount of NH₃ in the exhaust gas, and contacting the same with titanium oxide type catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

公開特許公報

④Int. Cl.⁷ 識別記号 ④日本分類 ④公開 昭和54年(1979)2月19日
 B 01 D 53/34 1 0 7 6675-4D 昭54-21956
 B 01 J 23/10 13(9) G 3 7624-4C 発明の数 1
 B 01 J 23/22 7624-4C 審査請求 未請求
 B 01 J 23/24 7624-4C
 B 01 J 23/70 7624-4C (全 6 頁)

④排ガス中の窒素酸化物の除去方法

④特 願 昭52-86049 式会社日立製作所日立研究所内
 ④出 願 昭52(1977)7月20日 日立市幸町3丁目1番1号 株
 ④発 明 者 松田臣平 式会社日立製作所日立研究所内
 同 日立市幸町3丁目1番1号 株
 同 加藤明 式会社日立製作所日立研究所内
 同 日立市幸町3丁目1番1号 株
 同 宇野茂男 式会社日立製作所日立研究所内
 同 日立市幸町3丁目1番1号 株
 ④代 理 人 弁理士 中本宏 最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称 排ガス中の窒素酸化物の除去方法
 2 特許請求の範囲
 (1) 窒素酸化物の大部分を一酸化窒素として含有する排ガス中の窒素酸化物を除去する方法において、該排ガス中の一酸化窒素を酸化して二酸化窒素とせし一酸化窒素と二酸化窒素の濃度がほぼ等しい状態で該排ガス中にアンモニアを窒素酸化物1モルに對し0.8〜2.0モルの割合で添加し、100〜550℃の温度で該排ガス中系統を加熱することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の除去方法。
 (2) 一酸化窒素を酸化した後の排ガスが、一酸化窒素及び二酸化窒素を10/90、10/90の比率が0.4〜0.6の割合で含有する特許請求の範囲(1)項記載の方法。
 (3) 一酸化窒素を酸化して二酸化窒素にするために排ガス中にアンモニアを添加し、一酸化窒素及び二酸化窒素を10/90、10/90の比率が0.4〜0.6の割合で含有する特許請求の範囲(1)項又は(2)項記載の方法。

酸化物の大部分は一酸化窒素（以下NOという）であり、現在各種の脱硝方法が開発されつつある。NOを除去する方法の一つとして、アンモニア（以下NH₃という）を還元剤として触媒の存在下でこれを窒素と水に分解する方法がある。NOのNH₃による還元反応は、次式

$$3NO + 2NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}H_2O \dots\dots(1)$$
 で表わされる反応により進行すると考えられていたが、最近に至り、窒素の存在下において次式

$$NO + NH_3 + \frac{1}{2}O_2 = N_2 + \frac{1}{2}H_2O \dots\dots(2)$$
 の反応により進行することが本発明者等により確認されている（特開昭51-56204号公報参照）。ところで、反応(2)を促進するための触媒としては、多数の形態が提案されており、例えば、バナジウムを含有する混合酸化物（特開昭49-122475号公報参照）、酸化スズにモリブデン、タンタム、バナジウムを添加した触媒（特開昭50-71564号及び同51-45609号公報参照）、本発明者等

特開昭51-1955(2)による酸化チタンを主成分として成（特開昭52-6954号公報参照）、銅、ニッケル、コバルト（特開昭52-6953号公報参照）、モリブデン（特開昭50-89229号公報参照）、タンタム（特開昭50-89244号公報参照）、バナジウム（特開昭50-120600号公報参照）、ワラン（特開昭51-21560号公報参照）、クロム（特開昭51-60473号公報参照）、セリウム（特開昭50-117753号明細書参照）等の酸化物を添加した触媒を挙げることができる。酸化チタンを主成分とする触媒以外の場合には、一般に触媒担体としてアルミナ又はシリカ・アルミナが使用されているが、アルミナ系の担体を使用した場合、窒素酸化物を含有する排ガスの成分の場合に、アルミナが酸化したニッケルを生成するため触媒活性の劣化が速い。酸化チタンを主成分として、Fe、Cu、Mn、Mo、V、V、O、Cr、Coの酸化物を例えば10重量%添加した触媒は、窒素酸化物によつて毒害されずかつNOとNH₃の反

応に對する活性が非常に優れている。
 本発明者等は、上記酸化チタン系触媒をはじめとして各種の触媒を使用した場合に於けるNOとNH₃の反応以外に、二酸化窒素（以下NO₂という）とNH₃、更にNO及びNO₂の共存ガスとNH₃の反応について詳細に検討を加えた。NOとNH₃の反応は、窒素の共存又は非共存下に受来調整されてきたよつて次式の反応により進行する。

$$3NO + 2NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}H_2O \dots\dots(3)$$
 しかし、詳細に反応速度を検討すると、反応(2)と反応(3)の反応速度は非常に異なる、又触媒の熱安定性についても大きく左右されることがわかつた。すなわち、NO及びNH₃を同時に含有するガスをNH₃を前加し触媒の存在下に反応させた場合については、まず、NOがNH₃より多い場合例えばNO 300 ppm及びNH₃ 150 ppmを含むガスをNH₃を300 ppm添加して反応せると、反応後の排ガス中にはNOが150 ppm含まれ、NO₂はほとんど等となる。したがつて、

NOとNH₃が等量づつNH₃と反応する(150 ppmづつ)反応速度の方が速く、それ以上のNO（残りの150 ppm）の反応速度の方が遅く、又、NOとNO₂の合計量とNH₃の反応比率は、NH₃とNO₂の合計量とNH₃の反応比率は、NOとNO₂が等量で含有されるガスとNH₃の反応は次式によつて進行し、

$$NO + NO_2 + 2NH_3 = 2N_2 + 3H_2O \dots\dots(4)$$
 反応(4)の速度は前記反応(2)及び反応(3)の速度に比較して新設に大きい。反応(4)と反応(2)又は反応(3)の速度の比は、反応温度及び使用する触媒により大いに異なるが、概率的には2〜10である。
 したがつて、(4)の反応を多く起すような装置にして、NOと反応させることにより脱硝率の向上が期待される。
 本発明は、上記の知見に基づいてなされたものであり、その目的は、高い脱硝率で排ガス中の窒素酸化物を除去する方法を提供することである。

品となる。

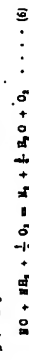
NO を NO₂ に酸化する方法の一つとして、触媒の存在下に酸素により酸化を行なう方法があり、触媒としては既知のマンガン酸化物（特開昭50-42889号公報参照）あるいは本発明者等が発見出した TiO₂-WO₃-TiO₂-CoO 等を適用することができ、上記酸化反応の温度は、アンモニアで酸素酸化物を還元する温度すなわち100〜350℃と同程度でよい。NO を NO₂ に酸化する方法としてオゾン（以下 O₃ としう）を用いる方法がある。オゾン酸化の反応は、次式で示され、その反応温度は極めて大である。



オゾンの自己分解が知られないような温度では、反応向は非常に速行的に進行するので、オゾンの添加量は排ガス中の NO 量に対してモル量で 0.4〜2.0 倍、好ましくは 0.4〜0.6 倍が適当である。又、オゾン添加の場所は、酸素酸化物を NO₂ で還元する反応等の前で行く、反応塔に入る前に必ずしも NO と O₃ の反応が完全に行

本発明者によれば、主として NO を含有する排ガスから酸素酸化物 (NO_x) を除去する場合、主として NO の一部を酸化して NO₂ とし排ガス中の NO と NO₂ の濃度をほぼ等しくする。その際、酸化後の排ガス中の NO と NO₂ の含有比濃度を必要とされる酸素酸化物の除去率（脱除率）に近づつてもよいが、通常 $NO/(NO+NO_2)=0.4 \sim 0.6$ (モルの割合) とするのが良く、このように NO と NO₂ の割合を調節することにより、NO_x による脱除率を 80% 以上とすることが得

する必要はない。すなわち、NO と O₃ との反応は、脱除反応等内においても進行するものと考えられ、あるいは又、NO と NO₂ の反応が次式に示すように O₃ より速く進行するものと考えられる。



NO と NO₂ をほぼ等しい濃度で含有する排ガスと NO₂ の反応は、前記(4)式に示すように進行するので、添加する NO₂ の量は NO と NO₂ の合計量に対して 0.8〜2.0 モル倍、好ましくは 0.8〜1.2 モル倍が適当である。添加する NO₂ 量を $NO_x (=NO+NO_2)$ の量に対して 1.0〜2.0 モル倍とすることがより、処理された排ガス中に含まれる未反応の NO₂ 量を低く抑えることができる。

排ガス中の NO と NO₂ の濃度がほぼ等しくなり、NO₂ を添加された排ガスは触媒と接触し、反応(4)によりその中の酸素酸化物は酸素と水に分解される。

アンモニアの存在下における NO_x の還元反応

化スズ（特開昭50-89287号公報参照）等の触媒を使用することでもできるがチタン系触媒より脱除率が低下する。

酸素酸化物の NO_x による還元は、100〜350℃、好ましくは150〜350℃の温度で行なわれる。反応温度はこの範囲より高温でも良いが、例えば400℃以上の高温では NO と NO₂ の反応(4)も高速度で進行するので、NO の一部を NO₂ に酸化して両者の排ガス中における濃度をほぼ等しくするという工程をもうける必要を消失する。又、反応温度が100℃より低い場合は、反応速度が遅いため、触媒の必要量が多くつくつて経済的でない。更に触媒アンモニアの新山等のトラブアルも起るので好ましくない。

酸素酸化物をアンモニアで還元する際の排ガスの空速濃度は、2000〜100000h⁻¹（空速濃度、STP）とし、反応温度及び触媒の形状により適定する必要がある。又、反応塔の形状も固定床、移動床、流動床等のいずれも使用できる。次に本発明と従来例により説明するが、本発明はこれらにより適定する必要があるものでは無い。

実施例1及び比較例

NO と NO₂ との反応と (NO+NO₂) と NO_x との反応の反応速度を比較した。前記参考例で調製した触媒 A、B、C、D、E、F、G の各 4.0 ml を、内径 5.0 mm、長さ 50 mm の反応管の中央部に充填し、下記の温度を有する 2 種の排ガスを空間速度 12000h⁻¹ で流通した。反応管入口及び出口の NO と NO₂ 濃度をケイム・キップセンズ（化学研究所）により分析して、酸素酸化物の除去率を求めた。

比較例 排ガス A		実施例 1 排ガス B	
NO (ppm)	200	NO (ppm)	100
NO ₂ (ppm)	100	NO ₂ (ppm)	100

用できる。触媒の形状も円柱、円盤、ハニカム状等、あるいは板状、筒目状のもの等も使用することができる。

次に触媒の製造例を参考例として示す。（後記実施例に多いてはこれらの触媒を使用した）参考例（触媒の製造）
酸化チタンの原料としてノリチン酸 (TiO(ON)) のスラリーを用い、ノリチン酸アンモニア、硝酸クロム、パラモリブデン酸アンモニア、ペラチン酸アンモニア、硝酸鉄、硝酸銅及び硝酸モリブデンの各所定量を混合して充分に攪拌を行なつた。混合物を乾燥、粉碎後、打製機で直径 5 mm、長さ約 5 mm に成形した。反応後、400〜550℃で焼成して触媒を得た。得られた各触媒の金属原子組成は次のとおりである。

触媒 A :	Ti-V (原子比 74:4)
触媒 B :	Ti-Or (原子比 70:10)
触媒 C :	Ti-Mo (原子比 80:20)
触媒 D :	Ti-V (原子比 70:10)

j

NO (ppm)	220	220
O ₂ (%)	3	3
CO ₂ (%)	12	12
H ₂ O (%)	12	12
NO _x	無し	無し

その結果を圖1表に示す。

圖1表

反応温度 (°C)	比較例 排ガス A		実施例 1 排ガス B	
	200	300	200	300
酸素酸化物除去率 (%)				
触媒 A	85	98	>98	>98
触媒 B	<10	95	95	>98
触媒 C	<10	98	90	>98
触媒 D	<10	89	94	>98
触媒 E	35	90	97	>98

第1表に示されるように、排ガス B (NO と NO₂ を 1:1 のモル比で含むガス) は、排ガス A (NO のみを含むガス) に比較して、NO_x と

の反応が希釈に遅いことが明らかである。

実験例 2

オゾン発生器により発生させた O_3 を反応槽の入口で排ガス中に添加して反応を行なった。下記組成の排ガス、参考例で製造した触媒A、B、D、Eを用い、反応温度150℃、200℃、300℃で実験例1と同様に化学吸着物の除去率を求めた。その結果を第2表に示す。

第2表

排ガスD	
NO (ppm)	300
NO_2 (ppm)	330
O_3 (ppm)	180
O_3 (g)	5
CO_2 (g)	12
H_2O (g)	12
N_2	残

CO_2 (g)	12
H_2O (g)	12
N_2	残り

又、 NO の酸化には次の4種の触媒を用いた。

触媒H: MnO_2-TiO_2 (MnO_2 10重量%)
I: MnO_2-PbO_2 (原子比 $Mn:Pb=95:5$)
J: $Pb-TiO_2$ (Pt 0.1重量%)
K: $CoO-TiO_2$ (Co 1.5重量%)

排ガスDを NO の酸化触媒層に空間速度2000~5000 h^{-1} で通し、次いで H_2O の所定量を添加した後、吸着触媒層を反応槽層に空間速度2000 h^{-1} で透過した。反応温度は、 NO 濃度300℃、吸着触媒層を200℃とした。得られた結果を第3表に示す。

第3表

NOの酸化		吸着触媒物	
触媒	空間速度(h^{-1})	触媒	除去率(%)
H	2000	触媒D	80
I	5000	J	94
J	5000	D	85
K	4000	E	81

第2表

反応温度(℃)	150	200	300
吸着触媒物除去率(%)			
触媒A	95	>98	>98
B	84	94	>98
D	63	90	>98
E	74	90	>98

第2表から、 O_3 による NO の酸化と H_2O による NO_2 の還元を同一反応管内で行なつた場合、得られた吸着触媒効果が得られることがわかる。

実験例 3

NO の吸着による酸化と($NO+NO_2$)の H_2O による還元を同一反応管内で行なつた吸着触媒を、実験例1と同様の方法により測定した。排ガスは下記組成のものを用いた。

排ガスD

NO (ppm)	300
NO_2 (ppm)	330 (還元段階で添加)
O_3 (g)	10

第3表から明らかとなり、酸化反応と還元反応を2段に行なつても80%以上の吸着触媒で吸着触媒物を除去することができるといえる。

実験例 4

吸着触媒物を含有する下記組成の排ガスを、用いて吸着試験を行なつた。反応は、空間速度3000 h^{-1} 、反応温度50℃で100時間の連続試験を行なつた。結果を第4表に示す。

排ガスE

NO (ppm)	100
NO_2 (ppm)	100
NO (ppm)	220
NO_2 (ppm)	500
NO_2 (ppm)	100
O_3 (g)	5
H_2O (g)	12
CO_2 (g)	12
N_2	残り

第4表

反応時間(分)	触媒A	触媒D
吸着触媒物除去率(%)		
開始時	>98	94
20	97	93
40	97	93
60	94	92
100	94	92

第4表に示されるように、本実験例により、吸着触媒物を含んだ排ガスに本発明を適用した場合においても、吸着触媒物による吸着は全く良好な吸着効果が得られることがわかる。

以上述べたように、本発明によれば、排ガス中の NO を酸化して NO_2 とし、 NO と NO_2 の濃度がほぼ等しい状態で排ガス中に吸着触媒物1モルに約100~200モルの割合で H_2O を添加し、100~300℃の温度でアミン系触媒と接触させることにより、少なくとも80%以上で吸着触媒の選別により90%以上の吸着率(又は

第1頁の続き

出 願 人 パブコック日立株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番2号

特開54-21956/6)
除去率)で排ガス中の吸着触媒物を除去すること
とができ、しかも排ガス中に吸着触媒物が含ま
れていてもそれによる吸着がされない優れた効果を
発揮することができ、したがって本発明は公
害防止の観点から極めて有用なものである。

特許出願人 株式会社 日立製作所
特許出願人 パブコック日立株式会社
代理人 中 本 実